Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät

der

Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Victor Rothmund

aus München.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1894.

Separat-Abdruck aus:
„Zeitschrift für physik. Chemie". XV. Band. 1894.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0143

Den Forschungen der letzten fünf Jahre verdanken wir eine vollständige Theorie der Entstehung des Stromes in der galvanischen Kette, die auf dem Boden der elektrolytischen Dissociationstheorie von W. Nernst begründet, von W. Ostwald und seinen Schülern weiter ausgebaut wurde. Der Kern der Anschauungen liegt in der von allen früheren so sehr abweichenden Auffassung der Vorgänge an der Berührungsfläche des Metalls und des Elektrolyten. Die Grösse des zwischen diesen beiden Stoffen bestehenden Potentialunterschiedes ist der Ausgangspunkt für alle in dies Gebiet fallenden Rechnungen und Schlüsse.

Trotzdem ist die Anzahl und Genauigkeit der einwurfsfreien direkten Messungen dieser Grössen recht gering, und die Berechtigung des Prinzips, auf dem sie beruhen, wird nicht allgemein anerkannt, so dass heute noch sogar über die Grössenordnung dieser Potentialdifferenzen sehr verschiedene Meinungen herrschen, und die Frage, an welcher Stelle in einer galvanischen Kette die den Strom bedingenden Potentialdifferenzen bestehen, noch nicht von allen Seiten im gleichen Sinne beantwortet wird. Es ist klar, dass eine einfache Messung der elektromotorischen Kraft einer Kette uns keine Auskunft darüber giebt; denn die hierbei gemessene Grösse stellt eine Summe von 4 Potentialunterschieden dar, nämlich den zwischen den beiden Metallen, den zwischen beiden Lösungen und endlich denjenigen zwischen je einem Metall und einer Lösung. Und wenn wir auch Ketten aus verschiedenen Metallen und Lösungen kombinieren, so liefern uns diese Messungen doch immer mehr Unbekannte als Gleichungen, so dass auf diesem Weg der direkten Messung eine Lösung des Problems ausgeschlossen ist. Infolge dieser Unmöglichkeit einer direkten Messung entwickelte sich der bekannte Streit zwischen der Kontakttheorie und der sogenannten chemischen Theorie, dessen letzte Ausläufer noch

heute in der Wissenschaft bemerkbar sind. Freilich über die Frage in der ursprünglichen Fassung, ob nämlich die Berührung der Metalle oder der chemische Vorgang die Ursache der elektrischen Kraft, oder, wie wir heute sagen würden, die Energiequelle bildet, kann gegenwärtig kein Zweifel mehr bestehen. Denn seit der Annahme des Satzes von der Erhaltung der Energie musste man sich darüber klar werden, dass nicht die blosse Berührung, sondern der chemische Vorgang die Energie des Stromes liefern müsse. Und so hat die Frage die Form angenommen: An welcher Stelle sind die in einer galvanischen Kette auftretenden Potentialdifferenzen zu suchen? Von vornherein schiene es am plausibelsten, das Stattfinden der Potentialunterschiede an der Stelle anzunehmen, an welcher der chemische Vorgang sich abspielt, also an der Berührungsstelle Metall Flüssigkeit, wozu Volta auch anfangs geneigt war. Doch bald brachten ihn seine Versuche mit dem Kondensator zu der Ansicht, dass Metalle, wenn sie miteinander in Berührung kommen, eine beträchtliche Potentialdifferenz zeigen.

Die Geschichte des weiteren Verlaufs des ebenso interessanten als verwickelten Streites zwischen den Anhängern beider Theorien liegt weit ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit. Es sei nur noch diejenige Untersuchung erwähnt, die von entscheidender Bedeutung gewesen ist: die von Edlund[1]) und Le Roux[2]) ausgeführte Messung der sogenannten Peltierschen Wärme. Aus dieser Untersuchung ergab sich das damals überraschende Resultat, dass die Potentialdifferenzen, welche zwei Metalle bei gegenseitiger Berührung zeigen, in den meisten Fällen nur einige Millivolt betragen und nur beim Wismut einen Betrag bis zu 0·03 Volt erreichen. Daraus ergiebt sich, dass die Potentialunterschiede bei der Berührung zweier Metalle gegenüber den hohen elektromotorischen Kräften galvanischer Ketten gar nicht in Betracht kommen und folglich die letzteren ihren Sitz an der Berührungsstelle der Metalle und des Elektrolyten haben. Denn es giebt viele Ketten mit nur einer Flüssigkeit, und bei denen, welche zwei Flüssigkeiten enthalten, sind die Potentialunterschiede zwischen diesen sehr gering.

Es handelt sich also jetzt darum, die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette in die an den beiden Elektroden auftretenden Potentialsprünge zu zerlegen. Alle einwandfreien Methoden zur direkten Messung der letzteren beruhen auf dem nämlichen Prinzip, der Änderung der Oberflächenspannung eines flüssigen Metalls durch Polarisation des letzteren. Auf diesem Wege ist von König, Ostwald, Paschen,

[1]) Pogg. Ann. **137,** 474. 1869; **140,** 435. 1870.
[2]) Ann. chem. phys. (4) **10,** 243. 1867.

Pellat, Gouy u. a. die Potentialdifferenz des Quecksilbers gegen verschiedene Elektrolyte gemessen worden. Wenn man diese Grösse von der gesamten elektromotorischen Kraft der Kette subtrahiert, bez. dazu addiert, so ergiebt sich der Potentialsprung an der andern Elektrode, und somit ist das Problem prinzipiell gelöst. Die andere Methode der Tropfelektroden ist ganz nahe mit dieser verwandt.

Indes hat die Theorie der Doppelschichten, auf welcher alle diese Methoden beruhen, nicht allgemein Anerkennung gefunden[1]). Auch die oben erwähnten Edlundschen Versuche sind von verschiedenen Seiten nicht als beweisend angesehen und anders gedeutet worden. Es schien daher höchst wünschenswert eine unabhängige Messung des Potentialsprungs an der andern Elektrode vorzunehmen. Zeigte sich dann die Summe bez. Differenz der beiden unabhängig bestimmten Werte gleich der direkt gemessenen elektromotorischen Kraft der aus beiden Elektroden kombinierten Kette, so war die Richtigkeit des Prinzips der Methode damit erwiesen und andererseits die Annahme, dass verschiedene Metalle bei der Berührung einen Potentialsprung zeigen, der grösser ist als die Fehlergrenze der Methode, hinfällig geworden.

Eine derartige direkte Messung der Potentialsprünge an beiden Elektroden ist der Zweck dieser Arbeit. Die Untersuchung konnte sich nach der Natur der Methode nur auf Quecksilber und Amalgame erstrecken, welch letztere sich aber bekanntlich in ihrem elektromotorischen Verhalten nur äusserst wenig von den Metallen selbst unterscheiden, vorausgesetzt, dass diese weniger edel sind als Quecksilber.

Die Kenntnis der Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Lösungen ist nicht nur für die Theorie der galvanischen Kette von grosser Wichtigkeit, sondern auch für die theoretische Chemie, seit wir wissen, dass sie uns ein direktes Mass der Intensität der chemischen Energie oder mit anderen Worten der Affinität zwischen beiden Stoffen liefert. J. Willard Gibbs[2]) und J. H. van't Hoff[3]) haben dies zuerst ausgeführt, ersterer auf thermodynamischer Basis, letzterer auf Grund folgender Betrachtungen: Wenn wir eine mechanische Kraft messen wollen, so thun wir dies in der Weise, dass wir derselben so lange eine bekannte, aber unveränderliche Kraft entgegensetzen, bis die erstere gerade kompensiert ist. So verfahren wir z. B. bei der Wägung, und

[1]) Z. B.: G. Wiedemann bezeichnet in der neuesten Auflage seines Lehrbuches eine auf diesem Prinzip beruhende Methode als „stark angezweifelt".

[2]) Thermodynamische Studien, deutsch von W. Ostwald, S. 390.

[3]) Kongl. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar 21, 50. 1886.

so können wir auch bei der Messung chemischer Kräfte vorgehen. Am einfachsten können wir dies durch Gegenschaltung einer elektromotorischen Kraft erreichen. Die Kraft, welche gerade gross genug ist, um den Eintritt der Umsetzung zu verhindern, giebt uns dann ein Mass der chemischen Kraft. Da nun die elektromotorische Kraft, welche eine chemische Reaktion gerade verhindern kann, genau derjenigen gleich ist, welche der Vorgang zu erzeugen vermag, so liefert uns auch eine Messung der letzteren ein Mass für die Intensität der chemischen Energie.

Speziellere und weiterführende Vorstellungen über diese Beziehungen sind dann von Nernst[1]) auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie entwickelt worden. Da ich im folgenden bei Besprechung meiner Resultate mich öfters auf eine aus der Nernstschen Theorie der galvanischen Kette sich ergebende Formel stützen werde, will ich hier kurz die Ableitung derselben anführen:

Es sei π die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einem Elektrolyten und p der osmotische Partialdruck der Metallionen in letzterem, so muss bei Änderung von p der verbrauchten osmotischen Energie vdp eine Zunahme der elektrischen Arbeit $n\varepsilon_0 d\pi$ entsprechen, wobei n die Wertigkeit der Metallionen, ε_0 die an ein Äquivalent eines Ions gebundene Elektrizitätsmenge bezeichnet. Also

$$n\varepsilon_0 d\pi = -vdp$$

$$\pi = -\frac{1}{n\varepsilon_0}\int vdp,$$

und wenn wir das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz

$pv = RT$ anwenden,

$$\pi = -\frac{1}{n\varepsilon_0}\int\frac{RT}{p}dp = -\frac{RT}{n\varepsilon_0}\log p + \text{konst.},$$

oder wenn wir die Konstante unter den Logarithmus bringen,

$$\pi = -\frac{RT}{n\varepsilon_0}\log\frac{p}{P} = \frac{RT}{n\varepsilon_0}\log\frac{P}{p}.$$

Die Grösse P ist der Ableitung nach nichts weiter als eine Integrationskonstante; Nernst hat ihr eine sehr anschauliche Bedeutung gegeben, indem er sie als den osmotischen Lösungsdruck des betreffenden Metalles bezeichnet.

Ist $P > p$, so wird π positiv, d. h. der Elektrolyt wird positiv gegen das Metall, das Metall selbst also negativ; in diesem Fall überwiegt die Tendenz des Metalles in Form von Ionen in Lösung zu gehen den

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 148. 1889.

osmotischen Gegendruck der vorhandenen Ionen. Das Metall wird also die Tendenz haben, Säuren unter Wasserstoffentwicklung zu zersetzen. Im andern Fall, $p > P$, wird das Metall positiv und strebt dann, sich aus der Lösung abzuscheiden. Wir können also die Metalle, je nachdem sie gegen Lösungen ihrer Salze negativ oder positiv werden, in zwei Gruppen teilen: die Wasser zersetzenden und die Wasser nicht zersetzenden. Da P stets sehr gross oder sehr klein ist, wird das Zeichen von $\log P$ in den meisten Fällen allein für das Zeichen von π massgebend sein, so dass wir diese Einteilung der Metalle ganz allgemein, ohne Rücksicht auf die vorliegende Lösung machen können.

Aus der Formel

$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon_0} \log \frac{P}{p}$$

können wir noch folgende wichtigen Schlüsse ziehen:

Der Potentialunterschied eines Metalls gegen einen Elektrolyten hängt nur von der Konzentration der in letzterem enthaltenen Ionen des betreffenden Metalls ab, und ferner:

Durch Vermehrung der Konzentration der Lösung an Metallionen wird der absolute Wert der Potentialdifferenz wachsen, wenn das Metall zu den Wasser zersetzenden gehört, im andern Fall abnehmen.

Theorie der Messungsmethode.

Aus der Elektrostatik ist bekannt, dass die elektrischen Ladungen sich stets an der Oberfläche der geladenen Körper befinden. Es ist daher von vornherein wahrscheinlich, dass eine Änderung des elektrischen Zustandes auch eine Änderung der Oberflächenspannung mit sich bringt. Diese interessante Abhängigkeit wurde zuerst von Lippmann[1]) näher untersucht. Er fand, dass, wenn man die elektrischen Ladungen als Abscissen, die Oberflächenspannungen oder eine denselben proportionale Grösse als Ordinaten aufträgt, bei Quecksilber in Schwefelsäure eine kontinuierliche Kurve entsteht, die bei 0·9 Daniell, also ungefähr 1 Volt ein Maximum zeigt. Die physikalische Bedeutung dieses Maximums ergiebt sich aus folgenden von v. Helmholtz[2]) angestellten Betrachtungen über elektrischen Grenzschichten:

v. Helmholtz vergleicht zwei heterogene mit einander in Berührung stehende Stoffe, z. B. Quecksilber und Schwefelsäure mit einem Kondensator. Bei letzterem ist die Kapazität umgekehrt proportional

[1]) Ann. chim. phys. (5) **5**, 494. 1875.

[2]) Wissenschaftl. Abhandl. I, 855 und 925.

der Entfernung der beiden Platten, und folglich könnte, wenn dieselben sich bei konstantem Potentialunterschiede bis zur Entfernung Null nähern, eine unendlich grosse Arbeit geleistet werden. Da aber dies unmöglich ist, so müssen wir schliessen, dass eben der angenommene Vorgang, das Verringern der Entfernung bis auf Null, nicht ausführbar ist, oder mit andern Worten, dass die elektrischen Ladungen sich auf einer Schicht von endlicher Dicke befinden müssen. Analoges gilt für alle Schichten, bei denen ein Sprung im Werte des Potentials auftritt, also auch bei der Berührung eines Metalls und eines Elektrolyten. Daraus folgt, dass wir auch hier die Existenz einer „Doppelschicht" annehmen müssen. Auf Grund der Atomhypothese können wir uns ein anschauliches Bild des Vorgangs entwerfen: Die oberste Schicht der Molekeln des Metalls hat eine positive Ladung, wenn wir den Spezialfall des Quecksilbers betrachten; um diese gruppiert sich eine Hülle von Ionen — Anionen sind es in unserem Falle — da ja nach dem Faradayschen Gesetz die Elektrizität in den Elektrolyten nur an den Ionen haftet. Wenn wir es nun mit Quecksilber oder einem anderen flüssigen Metall zu thun haben, so muss diese Doppelschicht eine Einwirkung auf die Oberflächenspannung desselben ausüben. Denn da die Teile der eigenen Schicht einander näher sind als die der entgegengesetzten, so müssen die gleichnamig geladenen Molekeln an der Oberfläche des Metalls sich abstossen und somit ein Auseinanderziehen, eine Dehnung der Oberfläche bewirken; eine elektrische Ladung wird also — welches Zeichen sie hat, ist gleichgültig — der Oberflächenspannung entgegenarbeiten, welche ja eine Verkleinerung der Oberfläche anstrebt. Verstärken wir die Ladung der Doppelschicht, so wird die Abstossung noch stärker werden, die Oberflächenspannung also abnehmen. Laden wir dagegen das Quecksilber negativ, so wird umgekehrt eine Abnahme der Ladung der Doppelschicht und somit eine Zunahme der Oberflächenspannung eintreten. Steigern wir nun die negative Ladung des Quecksilbers immer mehr, so müssen wir schliesslich zu einem Punkt kommen, wo wir das ursprüngliche Potential des Metalles gerade kompensieren. In diesem Moment hört die elektrische Doppelschicht zu existieren auf und wir beobachten die eigentliche, von elektrischen Vorgängen unbeeinflusste Oberflächenspannung des Quecksilbers. Gehen wir mit der negativen Ladung noch weiter, so wird von neuem eine Doppelschicht entstehen; ihr Zeichen ist das entgegengesetzte wie vorhin, aber ihre Wirkung auf die Oberfläche ist die nämliche, eine Dehnung derselben. Jetzt wird also, wenn wir eine immer grössere Potentialdifferenz einschalten, die Oberflächenspannung abnehmen. Daraus folgt also, dass

die Potentialdifferenz, bei deren Einschaltung die Oberflächenspannung des Quecksilbers ihr Maximum erreichte, genau so gross ist wie die, welche dasselbe ursprünglich gegen den betreffenden Elektrolyten angenommen hatte, aber das entgegengesetzte Zeichen besitzt.

Zu dem gleichen Schluss führt die mathematische Analyse der Beziehungen zwischen elektrischer und Oberflächenenergie. Ist s die Fläche, γ die Oberflächenspannung des Quecksilbers, π der Potentialunterschied zwischen Metall und Flüssigkeit und ε die elektrische Ladung, so muss nach dem von Ostwald[1]) angegebenen Prinzip der virtuellen Energieänderungen im Gleichgewichtszustand eine Änderung der elektrischen Energie einer gleich grossen negativen Änderung der Oberflächenenergie entsprechen, also

$$-sd\gamma = \varepsilon d\pi$$

$$\frac{d\gamma}{d\pi} = -\frac{\varepsilon}{s}.$$

Analoge Gleichungen sind von Lippmann und v. Helmholtz auf anderen Wegen abgeleitet worden. Aus der Gleichung folgt, dass wenn $\frac{d\gamma}{d\pi} = 0$, d. h. wenn die Oberflächenspannung ihr Maximum erreicht, das Quecksilber keine elektrische Ladung besitzt. Zu dem gleichen Resultat hatte uns die Theorie der Doppelschichten geführt.

Dieser Satz liefert uns ein Mittel zur direkten Messung der Potentialdifferenzen zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten. Wenn wir nämlich das Quecksilber polarisieren und die dadurch bewirkte Änderung der Oberflächenspannung beobachten, so ist die elektromotorische Kraft, bei deren Einschaltung letztere ihr Maximum erreicht, mit umgekehrtem Zeichen gleich dem ursprünglichen Potentialunterschied des Quecksilbers gegen den Elektrolyten.

Die Methode lässt sich ausser auf Quecksilber auch noch auf eine Reihe von anderen Metallen in Form von Amalgamen anwenden. Ausgeschlossen sind die Metalle, welche edler sind als Quecksilber, denn deren Amalgame verhalten sich elektromotorisch wie reines Quecksilber. Ausserdem wird bei den wasserzersetzenden Metallen die Messung schwierig und weniger verlässig, bei den Leichtmetallen endlich ganz unmöglich. Die Amalgame verhalten sich von einem Gehalt von etwa 0·01 % an Metall an fast genau wie die Metalle selbst, wie aus einer diesbezüglichen Untersuchung von Lindeck[2]) hervorgeht. Die Kurven, welche die

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 25.

[2]) Wied. Ann. **35**, 323. 1888.

Änderung der elektromotorischen Kraft mit dem Gehalt darstellen, verlaufen von ungefähr 0·01 % an fast vollständig horizontal, bloss beim Zinn und Kadmium zeigt sich eine schwache Neigung derselben. Beim Thallium, das Lindeck nicht untersucht hat, ist dies, wie ich mich überzeugt habe, noch mehr der Fall. Wir sind also mit grosser Annäherung berechtigt die für Amalgame gemessenen Potentialdifferenzen als mit denen der Metalle selbst übereinstimmend zu betrachten.

Frühere Messungen.

Auf Grund des v. Helmholtzschen Satzes ist die Potentialdifferenz des Quecksilbers gegen eine grosse Anzahl von Elektrolyten von verschiedenen Forschern gemessen worden. Die erste derartige Messung hat, wie schon erwähnt, Lippmann ausgeführt, aber ohne daraus einen Schluss über die Grösse der Potentialdifferenz zu ziehen. Ferner ist von König[1]), Ostwald[2]) und Paschen[3]) eine Reihe derartiger Bestimmungen ausgeführt worden. Namentlich die Untersuchung des letzteren Autors ist sehr ausgedehnt und sorgfältig, aber leider verlieren seine Daten an Wert infolge des Umstandes, dass er nicht den Gehalt, sondern die spezifischen Gewichte seiner Lösungen angiebt. Endlich hat Gouy[4]) namentlich die Form der Kurven studiert, wie sie bei Quecksilber in verschiedenen Lösungen auftritt.

Mit unserer Methode nahe verwandt ist die der Tropfelektroden[5]). Wenn sie auch eleganter und bequemer ist als die direkte Messung der Oberflächenspannung, so kann sie doch nicht die gleiche Sicherheit beanspruchen. Die Methode ist zuerst von Ostwald[6]) angewendet worden, dann in verbesserter Form von Paschen[7]). Beiden Autoren verdanken wir eine grosse Anzahl von Bestimmungen.

Ein drittes Verfahren, das auf Dehnung der Quecksilberoberfläche beruht, ist von Pellat[8]) angewendet worden.

Die Potentialdifferenzen des Quecksilbers gegen verschiedene Lösungen sind also durch die erwähnten Messungen ziemlich genau bekannt;

---

[1]) Wied. Ann. **16**, 1.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 583. 1887.

[3]) Wied. Ann. **39**, 43; **40**, 36. 1890.

[4]) Compt. rend. **114**, 211. 1892.

[5]) Näheres über Theorie und Technik dieser Methode findet sich in Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 932—939.

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 583. 1887.

[7]) Wied. Ann. **41**, 42. 1890.

[8]) Compt. rend. **104**, 1099. 1887.

dagegen hat von den mit Amalgamen ausgeführten Untersuchungen dieser Art bisher noch keine zu einem befriedigenden Resultat geführt und die erwünschte Kontrolle der Theorie des galvanischen Elementes durch Messung der Potentialunterschiede an den einzelnen Elektroden ermöglicht. Eine Arbeit von Gouy[1]) über die Änderung der Oberflächenspannung von Amalgamen mit der eingeschalteten Potentialdifferenz hatte einen anderen Zweck. Die Amalgame befanden sich in Kapillaren, welche in Schwefelsäure tauchten. Von letzterer führte ein Heber zu einem anderen Gefäss mit Schwefelsäure, auf dessen Boden sich reines Quecksilber befand. Das Amalgam und das Quecksilber waren mit einem Quadrantelektrometer verbunden. Wenn letzteres die gleiche Potentialdifferenz anzeigte, hatte stets die Oberflächenspannung den gleichen Wert erreicht. Daraus schliesst Gouy auf Grund des v. Helmholtzschen Satzes, dass Amalgam und Quecksilber gegeneinander keine oder nur eine sehr geringe Potentialdifferenz zeigen. Wir werden sehen, dass sich aus meinen Versuchen der gleiche Schluss ergiebt. Die Potentialdifferenzen, bei welchen das Maximum eintritt, hat Gouy nicht bestimmt, wenigstens teilt er darüber keine Daten mit.

Dann hat Paschen[2]) nach seiner verbesserten Methode der Tropfelektroden eine Untersuchung des Zinkamalgams vorgenommen. Es sind dabei alle möglichen Schwierigkeiten und Unregelmässigkeiten aufgetreten: Wechseln der elektromotorischen Kraft der Zinkamalgamkette, unregelmässige Einstellung etc. Paschen hat alle diese Erscheinungen mit grosser Geduld und Sorgfalt bis ins einzelne studiert. Er zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass zwischen Zinkamalgam und Quecksilber eine Potentialdifferenz von 0·156 V. besteht. Ich kann nach meinen Experimenten dies Resultat nicht bestätigen und vermute die Ursache der Abweichung darin, dass die Voraussetzung, auf welcher die Methode der Tropfelektroden beruht, nämlich die vollkommene Entladung, hier nicht erfüllt ist. Paschens Zahlen weisen auch sehr bedeutende Schwankungen auf.

Endlich liegen noch einige Messungen von Pellat[3]) vor, ebenfalls nach der Methode der Tropfelektroden. Er untersuchte Quecksilber, Kupfer- und Zinkamalgam in Lösungen ihrer Salze und fand einen Potentialunterschied von nahezu 0. Er schliesst daraus, dass die Potentialdifferenzen einer galvanischen Kette nicht an der Berührungsstelle der Metalle und der beiden Lösungen, sondern an denen der beiden Metalle und der beiden Lösungen liegen müssen. Dieser Schluss

[1]) Compt. rend. **114**, 22. 1892.
[2]) Wied. Ann. **41**, 1861. 1890.
[3]) Compt. rend. **108**, 667. 1889.

ist nicht berechtigt, denn alle Methoden, die auf der Änderung der Oberflächenspannung durch Polarisation beruhen, sind nur auf polarisierbare Elektroden anwendbar, bei denen die Elektrizitätsmengen nicht durch die Doppelschicht treten können. Bei Metallen in Lösungen ihrer Salze, die ein umkehrbares unpolarisierbares System darstellen, ist diese Voraussetzung nicht erfüllt.

Apparat und Ausführung der Messungen.

Das Prinzip meiner Messungen war das nämliche wie das bei den Lippmannschen Versuchen. Das Amalgam befand sich in einer engen Kapillare *c*, mit welcher ein Glasrohr *A* durch ein Stück Gummischlauch verbunden war. Das Rohr war auch zum grössten Teil mit Amalgam

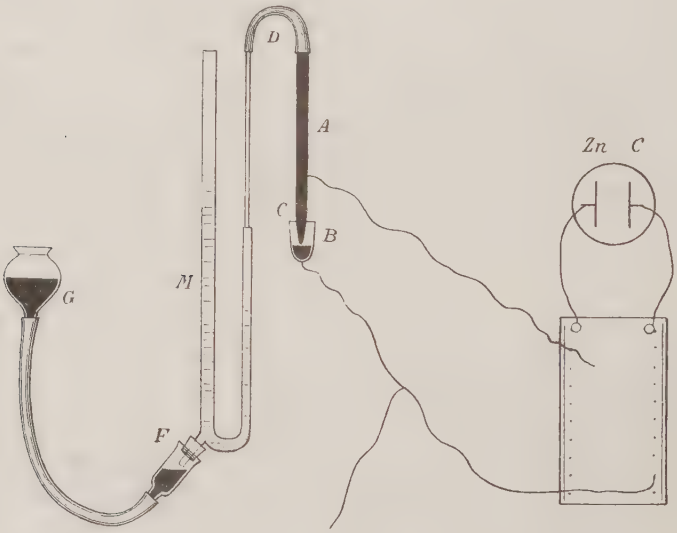

Fig. 1.

gefüllt. Die Kapillare tauchte in das Gefäss *B*, das am Boden Amalgam und darüber eine Lösung des Elektrolyten enthielt. Da die Fläche des Amalgams im Glase *B* sehr viel grösser war als die in der Kapillare, so bewirkte die Einschaltung einer Potentialdifferenz zwischen beide so gut wie ausschliesslich eine Änderung des Potentials bei dem Amalgam in der Kapillare. Die Beobachtung der Stellung des Amalgams in der Kapillare geschah durch ein gutes Mikroskop mit Okularteilung.

Zur Ausübung des Druckes versuchte ich anfangs wie Lippmann einen zusammendrückbaren Gummiballon zu benutzen, doch gab ich die Anwendung desselben bald auf, weil bei Verwendung von Kautschuk-

gefässen ein dichtes Schliessen des Apparates und damit ein Konstantbleiben des Druckes kaum zu erreichen ist. Ich zog es daher vor, den Druck durch ein Quecksilbergefäss G, das ich nach Belieben heben und senken konnte, auszuüben. Das Gefäss war durch einen Schlauch mit dem Manometer M verbunden. Von letzterem führte ein gebogenes Glasrohr D direkt zu der das Amalgam enthaltenden Röhre A. Bloss zur Verbindung von D mit M und A waren kurze Schlauchstücke erforderlich, grössere Kautschukgefässe oder Schlauchleitungen waren bei dieser Anordnung ganz vermieden. Ich überzeugte mich von dem vollkommen dichten Schliessen des Apparats. Anfangs hatte ich das Manometer mit Quecksilber gefüllt, doch zog ich vor an dessen Stelle Paraffinöl zu verwenden, um die Empfindlichkeit der Druckablesung zu steigern. Dann schaltete ich noch ein kleines Gefäss F, das unten Quecksilber, oben Paraffinöl enthielt, zwischen Manometer und Schlauch.

Als Stromquelle diente ein Leclanché-Element, dessen elektromotorische Kraft ziemlich konstant blieb. Dieselbe wurde vor und nach jeder Messung nach der von Ostwald[1]) angegebenen Methode durch Gegenschaltung eines 1-Volt-Elementes[2]) gemessen. Die Änderung der elektromotorischen Kraft während eines Tages betrug nie mehr als 0·002 Volt. Das 1-Volt-Element wurde wiederholt durch ein Clarkelement kontrolliert, welch letzteres sich mit einem von der Reichsanstalt gelieferten Clark vollkommen übereinstimmend zeigte. Die Pole des Leclanchés führten zu einem Widerstandskasten von der von Ostwald[1]) angegebenen Form, der auf der einen Seite 9×100, auf der andern 10×10 Ohm enthält. Es konnten so wechselnde Potentialdifferenzen in Sprüngen von je $^1/_{100}$ von dem Wert des Leclanché eingeschaltet werden. Der eine Pol (meistens der Zinkpol) war durch einen in die Röhre A eingeschmolzenen Platindraht mit dem Amalgam in der Kapillare verbunden, während die vom andern Pol ausgehende Leitung zu dem am Boden des Gefässes G liegenden Amalgam führte. Von letzterem zweigte ferner eine Leitung zur Erde ab.

Für jedes Amalgam musste ich eine neue Kapillare verwenden, da ein Reinigen derselben nicht gut durchführbar ist.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Nachdem die Kapillare und das Rohr A mit dem Amalgam gefüllt waren, liess ich zunächst durch Erhöhen des Drucks einige Tropfen des letzteren in die Lösung treten und hierauf durch Vermindern des Drucks Flüssig-

---

[1]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch für phys.-chem. Messungen, S. 253.

[2]) l. c. S. 233.

keit in die Kapillare eindringen. Hierauf wurde das Amalgam in der Kapillare mit dem im Gefäss *G* befindlichen metallisch verbunden und dann der Meniskus auf den Mittelstrich der Teilung im Okular eingestellt. Der Stand desselben blieb meistens sehr bald konstant. In allen Fällen überzeugte ich mich, dass der Meniskus nach einer vorübergehenden Änderung des Drucks wieder seine frühere Stellung einnahm. Die Einstellung des Meniskus wurde stets in der Weise vorgenommen, dass sich derselbe nach abwärts bewegte, was für genauere Messungen von Wichtigkeit ist.

Dann wurden Potentialdifferenzen in Sprüngen von je $^5/_{100}$ des Leclanché eingeschaltet, wodurch sich die Stellung des Meniskus änderte. Der letztere wurde dann durch Erhöhen oder Vermindern des Drucks wieder an die ursprüngliche Stelle zurückgebracht. So ergab sich die annähernde Lage des Maximums des Drucks und somit auch der Oberflächenspannung. Da die absolute Grösse des Drucks gar nicht in Betracht kommt, wählte ich den Anfangspunkt der Zählung desselben ganz willkürlich so, dass der Meniskus immer eine für die Einstellung günstige Stelle nicht weit vom Ende der Kapillare erreichte. Nachdem so die Lage des Maximums annähernd bestimmt war, ging ich zur genauen Messung über. Dieselbe wurde in der gleichen Weise wie die vorläufige ausgeführt, nur war das untersuchte Intervall kleiner und wurde in Sprüngen von je 0·01 Leclanché durchgemessen.

Leider werden die Änderungen der Oberflächenspannung in der Nähe des Maximums sehr klein, was die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigt. Um trotzdem eine möglichst grosse Genauigkeit zu erzielen, half ich mir mit der von Ostwald[1]) angegebenen graphischen Methode: Ich zeichnete eine Kurve, deren Abscissen die eingeschaltete Potentialdifferenz, deren Ordinaten die angewandten Drucke waren, zog Parallele zur Abscissenaxe und halbierte die innerhalb der Kurve gelegenen Stücke der Parallelen. Die Verbindungslinie der Halbierungspunkte wurde dann bis zum Durchschnittspunkt mit der Kurve verlängert. Die zu letzterem gehörige Abscisse liefert den Wert des gesuchten Potentials. Die dabei erreichte Genauigkeit war von Fall zu Fall verschieden, im Durchschnitt schätze ich sie auf $\pm$ 0·01 Volt. Die Axen der Kurven waren übrigens durchaus nicht parallel zur Ordinatenaxe, also die Kurven nicht symmetrisch, was auch Paschen[2]) und Gouy[3]) gefunden hatten, während Berget[4]) das Gegenteil behauptet.

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 935. 1893.
[2]) Wied. Ann. **43**, 576. 1891.
[3]) Compt. rend. **114**, 212. [4]) Compt. rend. **114**, 531.

Hierauf wurde eine Kette zusammengestellt aus dem Amalgam in der Säure und Quecksilber in Schwefelsäure oder Salzsäure, die mit dem betreffenden Merkurosalz gesättigt war. Um die Potentialunterschiede zwischen den Lösungen möglichst klein zu machen, verwendete ich an beiden Elektroden die gleiche Säure und, wenn ich an der einen Elektrode ein Neutralsalz hatte, Chlorkalium an der andern. Die elektromotorische Kraft dieser Kette wurde nach dem Kompensationsverfahren in der von Ostwald[1]) modifizierten Form mittels eines kleinen Kapillarelektrometers gemessen.

Wenn die Theorie richtig war, musste die elektromotorische Kraft der Kette gleich der Summe (bezw. Differenz) der Potentialunterschiede an den Elektroden sein, welche ich durch direkte Messung bestimmt hatte, noch vermehrt oder vermindert um die Potentialdifferenzen zwischen den Lösungen, vorausgesetzt, dass die Kontaktelektrizität der Metalle vernachlässigt werden kann. Die Methode würde demnach einen Weg liefern, um den Potentialsprung zwischen zwei Flüssigkeiten zu messen, wozu sie auch von Bichat und Blondot[2]) angewendet wurde. Doch sind die Werte dieser Potentialunterschiede in den meisten Fällen von der Grössenordnung der Versuchsfehler. Deshalb habe ich diesbezügliche Messungen und Rechnungen nicht ausgeführt.

Quecksilber in *n*-Schwefelsäure.

Um von fremden Messungen ganz unabhängig su sein, bestimmte ich auch den Potentialunterschied des Quecksilbers gegen Schwefelsäure und Salzsäure, wiewohl dieselben aus den Messungen von Ostwald und Paschen bekannt sind. Die Säuren waren mit den betreffenden Merkurosalzen gesättigt; denn nur in diesem Fall hat das Quecksilber gegen die Säure einen bestimmten Potentialunterschied. Letzterer hängt nämlich, wie auf S. 5 gezeigt wurde, von der Konzentration der Quecksilberionen ab, und diese muss also eine ganz bestimmte sein. Untersuchen wir Quecksilber in einer Säure, so wird eine kleine Quantität des Metalls in Lösung gehen, die vielleicht analytisch kaum nachweisbar, elektromotorisch aber sehr merklich sein kann. Nun ist aber die Menge des von der Säure gelösten Metalls von Zufälligkeiten abhängig, und wird auch mit der Zeit zunehmen, wie Paschen beobachtete. Daher kann der Potentialsprung des Quecksilbers gegen eine Säure gar keinen bestimmten Wert besitzen. Anders ist es, wenn wir die Säure

[1]) Hand- und Hilfsbuch für physik.-chem. Messungen, S. 252.

[2]) Compt. rend. **100**, 791. 1885.

mit Merkurosulfat sättigen. Dann hat die Konzentration und folglich auch die Potentialdifferenz einen ganz bestimmten Wert.

Die Schwefelsäure war äquivalent normal (H_2SO_4 in 2 l).

Das Quecksilber, das auch später zur Herstellung der Amalgame diente, war „purissimum“ des Handels und nach der von Ostwald[1]) angegebenen Methode gereinigt. Es muss dabei eine ca. 1 m lange Schicht verdünnter Salpetersäure 5—6 mal in äusserst feinen Tröpfchen passieren. Die Methode ist sehr bequem und sehr verlässig, vorausgesetzt, dass das Ausgangsmaterial schon ziemlich rein ist. Die Reinheit wurde noch dadurch kontrolliert, dass die elektromotorische Kraft einer Kette aus diesem gereinigten Quecksilber, Merkurosulfat, Schwefelsäure und ebenfalls gereinigtem Quecksilber aus andern Quellen gemessen wurde. Diese elektromotorische Kraft war stets genau gleich null.

In der folgenden Tabelle stehen in der ersten Spalte die eingeschalteten Potentialdifferenzen ausgedrückt in Teilen der elektromotorischen Kraft des Leclanché; in den beiden folgenden Spalten die bei zwei Messungen erhaltenen Werte der Drucke, welche zum Zurückbringen des Meniskus in die ursprüngliche Stellung erforderlich waren; die Drucke sind angegeben in mm des Ölmanometers, der Anfangspunkt der Zählung ist willkürlich. Das Maximum dieser Werte fällt natürlich mit dem Maximum der Oberflächenspannung zusammen. Rechts oben ist, wie auch bei allen folgenden Tabellen, die elektromotorische Kraft des Leclanché in (wahren) Volt angegeben.

L. = 1·380 V.

Pot.	I	II	Pot.	I	II	Pot.	I	II
0·50	119·7	104·6	0·61	163·0	148·3	0·72	162·4	148·3
0·51	126·0	112·5	0·62	163·2	149·2	0·73	161·0	146·1
0·52	132·0	116·8	0·63	164·5	150·5	0·74	157·7	143·3
0·53	135·8	122·0	0·64	165·2	152·4	0·75	155·0	140·8
0·54	140·5	125·0	0·65	165·5	153·8	0·76	152·0	135·0
0·55	144·6	130·8	0·66	166·0	154·4	0·77	148·0	133·2
0·56	149·2	134·3	0·67	167·9	154·4	0·78	143·1	130·0
0·57	153·0	136·3	0·68	167·9	154·3	0·79	139·0	125·7
0·58	155·6	139·2	0·69	166·5	153·8	0·80	134·0	122·0
0·59	158·2	142·2	0·70	165·7	152·2	0·81	131·8	116·0
0·60	160·0	145·6	0·71	164·4	150·2	0·82	120·0	110·5
						0·83	111·8	105·1

Fig. 2 zeigt die entsprechende Kurve.

Nach der graphischen Methode findet man, dass das Maximum bei 0·671 L = 0·926 Volt liegt.

Paschen hatte für die gleiche Grösse gefunden 0·840 Volt (als Mittelwert aus verschiedenen Methoden). Die Abweichung erklärt sich

[1]) Hand- und Hilfsbuch für physik.-chem. Messungen, S. 100.

daraus, dass bei meinen Versuchen die Säure mit Merkurosulfat gesättigt war, bei denen Paschens aber nicht. Seine Säure enthielt also weniger Quecksilberionen, und deshalb musste nach den Betrachtungen auf Seite 5 die Potentialdifferenz einen kleineren Wert haben als bei meiner Untersuchung.

Ich habe ferner die Potentialdifferenz des Quecksilbers gegen Schwefelsäure in der seit Lippmann für derartige Untersuchungen klassisch gewordenen Konzentration 1:6 bestimmt. Auch hier war die Säure mit Merkurosulfat gesättigt. Ich fand 0·977 Volt in Übereinstimmung mit den Messungen anderer Autoren (Lippmann 0·980, Pellat 0·970, Paschen 0·934). Dass hier die Übereinstimmung so viel besser ist, dürfte darin seinen Grund haben, dass die konzentriertere Säure das Quecksilber energischer angreift und deshalb mit Merkurosulfat nahezu gesättigt sein wird. Da diese Messung mit dem Quecksilbermanometer ausgeführt wurde und deshalb an Genauigkeit hinter den übrigen zurücksteht, ferner eine Konzentrationsangabe nach Volumteilen nicht präzis definiert ist, verzichte ich auf die Mitteilung der einzelnen Daten.

Quecksilber in *n*-Salzsäure.

Für Quecksilber in normaler Salzsäure, die mit Kalomel gesättigt war, fand ich folgende Werte, welche die Kurve Fig. 3 darstellt:

L. = 1·376 V.

Pot.	I	II	III	Pot.	I	II	III
0·30	32·8	66·0	5·7	0·41	55·8	89·3	28·2
0·31	36·9	71·4	9·8	0·42	54·9	88·8	28·2
0·32	40·7	74·4	13·2	0·43	53·9	88·1	27·8
0·33	44·0	77·2	16·0	0·44	50·6	87·0	26·3
0·34	46·7	80·2	19·0	0·45	49·9	85·6	25·0
0·35	49·6	82·9	21·7	0·46	47·2	84·0	23·1
0·36	51·8	84·2	23·7	0·47	45·0	82·0	21·3
0·37	53·9	86·0	25·7	0·48	42·3	79·2	18·8
0·38	55·0	87·9	26·6	0·49	40·0	77·1	16·0
0·39	55·5	88·3	27·1	0·50	38·0	73·3	12·1
0·40	55·8	88·9	28·0	0·51	33·0	69·5	9·8

Das Maximum liegt bei 0·408 L = 0·560 Volt, in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Paschen (0·560) und Ostwald (0·572). Hier sind, wie diese Übereinstimmung zeigt, die Werte, welche sich bei der mit Kalomel gesättigten Säure ergeben, identisch mit den bei der reinen Säure gefundenen. Es rührt dies daher, dass die Säure in der Nähe des Quecksilbers sich sehr rasch mit dem so gut wie unlöslichen Merkurochlorid sättigen wird.

Eine Elektrode aus Quecksilber, Kalomel und n-Salzsäure oder n-Chlorkalium ist im Ostwaldschen Laboratorium als „Normalelektrode“ vielfach im Gebrauch. Ob wir Salzsäure oder Chlorkalium verwenden, ist für die Grösse der Potentialdifferenz gleichgültig; denn diese hängt, wie aus der Formel auf Seite 5 hervorgeht, lediglich von der Konzentration der Quecksilberionen ab, und letztere wird von beiden Lösungen in gleicher Weise beeinflusst.

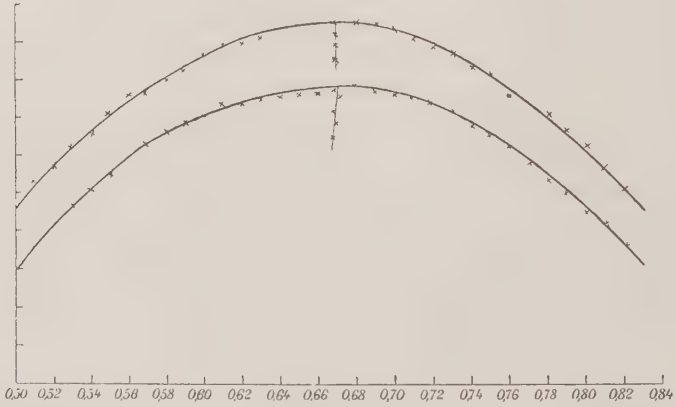

Fig. 2.

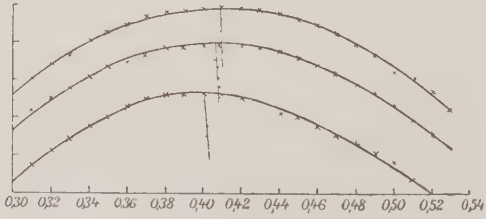

Fig. 3.

Aus dieser Normalelektrode und Quecksilber in mit Merkurosulfat gesättigter n-Schwefelsäure stellte ich eine Kette zusammen, welche eine elektr. Kraft von 0·369 V. zeigte. Aus den einzelnen durch das Maximum der Oberflächenspannung direkt bestimmten Potentialdifferenzen an den Elektroden berechnet sich 0·926 — 0·560 = 0·366 Volt.

Bleiamalgam in n-Schwefelsäure.

Das Amalgam war elektrolytisch dargestellt und 0·08 %, die Schwefelsäure normal und mit Bleisulfat gesättigt. Die Messung lieferte folgende Zahlen (Kurve Fig. 4):

L. = 1·376 V.

Pot.	I	II	Pot.	I	II	Pot.	I	II
0·10	76·5	73·5	0·05	92·0	87·5	0·00	96·2	90·0
0·09	80·4	77·2	0·04	93·6	89·4	— 0·01	96·0	88·3
0·08	84·4	80·8	0·03	94·9	90·8	— 0·02	95·1	87·8
0·07	87·0	83·7	0·02	96·0	91·5	— 0·03	95·1	87·2
0·06	89·3	85·7	+ 0·01	96·0	91·5	— 0·04	94·7	85·4
						— 0·05	93·0	83·1

Die kathodische Polarisation ist mit +, die anodische mit — bezeichnet. Das Maximum liegt bei + 0·005 Leclanché = + 0·008 Volt.

Eine Kette aus Bleiamalgam-Schwefelsäure (mit Bleisulfat gesättigt), Schwefelsäure (mit Merkurosulfat gesättigt) -Quecksilber zeigte eine elektromotorische Kraft von 0·923 Volt. Aus dem Maximum der Oberflächenspannung ergiebt sich der Potentialunterschied zwischen Bleiamalgam und Schwefelsäure gleich 0·008 Volt, derjenige zwischen Quecksilber und Schwefelsäure gleich 0·926 Volt. Daraus berechnet sich die elektromotorische Kraft der obigen Kette zu 0·918 Volt, was mit dem beobachteten Wert gut übereinstimmt.

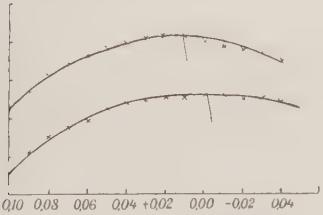

Fig. 4.

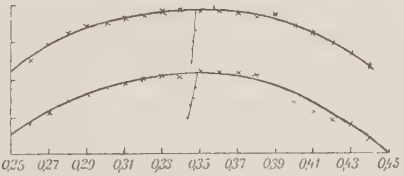

Fig. 5.

Wismutamalgam in *n*-Schwefelsäure.

Quecksilber löst nur eine geringe Menge Wismut. Als ich das Amalgam elektrolytisch darstellte, schied sich bald neben dem Amalgam Wismut in Form eines schwarzen Pulvers ab. Das Amalgam war also gesättigt. In der Schwefelsäure wurde Wismutoxyd bis zur Sättigung aufgelöst. Die Messung lieferte folgende Zahlen (Kurve Fig. 5):

L. = 1·376 V.

Pot.	I	II	Pot.	I	II	Pot.	I	II
0·25	145·7	163·4	0·32	160·2	176·7	0.39	158·5	176·7
0·26	148·8	165·6	0·33	160·6	177·4	0·40	154·3	174·2
0·27	151·7	169·3	0·34	160·9	177·7	0·41	151·3	172·3
0·28	154·3	171·8	0·35	161·7	177·3	0·42	149·6	169·8
0·29	156·3	174·0	0·36	161·7	177·8	0·43	147·5	166·7
0·30	158·0	175·0	0·37	161·8	177·3	0·44	143·9	162·5
0·31	159·2	176·2	0·38	161·2	176·7			

Daraus ergiebt sich die Lage des Maximums bei 0·348 Leclanché = 0.478 Volt. So gross ist also der Potentialunterschied Wismut-Schwefelsäure.

Die elektromotorische Kraft der Kette Wismutamalgam-Schwefelsäure-Quecksilber (wobei die Säure an beiden Elektroden mit den betreffenden Sulfaten gesättigt war) wurde gefunden = 0·437 Volt, berechnet = 0·926 — 0·478 = 0·448 Volt.

Zinnamalgam in *n*-Salzsäure.

Das Zinnamalgam war elektrolytisch dargestellt und ca. 0·09-prozentig. Da das Zinnchlorid leicht löslich ist, konnte ich nicht wie bei den anderen Metallen verfahren. Um nun doch eine Lösung von einem unveränderlichen Gehalt an Zinnionen in Händen zu haben, setzte ich der normalen Salzsäure so viel Stannochlorid zu, dass sie in Bezug auf dieses Salz $^1/_{100}$-normal war.

Die Messung lieferte folgende Werte (Kurve Fig. 6):

L. = 1·376 V.

Pot.	I	II	III	Pot.	I	II	III	Pot.	I	II	III
0·00	12.2	14·2	14·6	0·09	119·5	107·5	122·7	0·18	76·6	77·8	82·5
0·01	56·4	57·0	55·7	0·10	116·4	103·6	120·0	0·19	70·2	73·3	77·1
0·02	88·6	86·7	90·1	0·11	112·6	100·7	117·0	0·20	63·0	67·8	69·4
0·03	108·0	102·8	112·0	0·12	108·3	96·6	113·0	0·21	56·4	65·2	63·0
0·04	118·4	110·8	122·1	0·13	103·4	93·7	108.8	0·22	50·0	59·0	56·0
0·05	123·0	116·2	126·8	0·14	98·8	89·4	104·2	0·23	42·7	53·2	49·2
0·06	125·0	114·8	128·4	0·15	93·7	86·0	99·4	0·24	34·4	48·3	41·1
0·07	123·7	114·0	127·5	0·16	88·3	84·1	94·2	0·25	27·9	44·1	34·5
0·08	122·2	109·5	125·8	0·17	83·4	80·1	88·5	0·26	20·0		

Das Maximum liegt bei 0·059 Lecl. = 0·080 Volt.

Sehr auffallend ist der Verlauf der Kurve. Während die übrigen Kurven langsam anstiegen und nahezu symmetrisch waren, zeigt sich hier ein ungemein rapides Ansteigen bis zum Maximalwert, während der absteigende Ast sich langsam und fast linear nach abwärts zieht.

Die elektromotorische Kraft einer aus der Normalelektrode und dem Zinnamalgam in der zinnhaltigen Säure zusammengestellten Kette wurde gleich 0·534 Volt gefunden. Aus den einzelnen Potentialunterschieden berechnet sich 0·560 — 0·080 = 0·480 Volt. Die Abweichung von der Theorie ist hier, wie man sieht, zwar nicht bedeutend, doch immerhin zu gross, um sich allein durch die Versuchsfehler erklären zu lassen.

Kupferamalgam in *n*-Schwefelsäure.

Das Amalgam war elektrolytisch dargestellt und enthielt 0·02 %. Der Säure wurde so viel Kupfersulfat zugesetzt, dass sie $^1/_{100}$ Mol davon im Liter enthielt.

Ich erhielt folgende Zahlen (Kurve Fig. 7):

L. = 1·370

Pot.	I	II	Pot.	I	II	Pot.	I	II
0·25	60·0	47·2	0·30	70·9	56·5	0·35	71·8	56·1
0·26	63·7	51·0	0·31	72·4	56·9	0·36	69·8	54·5
0·27	66·0	53·0	0·32	72·7	57·7	0·37	66·5	52·9
0·28	68·3	54·0	0·33	72·5	57·0	0·38	65·0	52·2
0·29	70·0	54·6	0·34	72·0	56·8	0·39	62·1	50·6
						0·40	59·8	47·5

Das Maximum wurde erreicht bei 0·325 Lecl. = 0·445 Volt.

Die elektromotorische Kraft der Kette Kupferamalgam-Schwefelsäure-Quecksilber wurde durch direkte Messung gleich 0·458 Volt gefunden, während sich aus den einzelnen Werten 0·926 — 0·445 = 0·481 V. berechnet.

Mit den untersuchten fünf Metallen ist die Reihe der Säuren nicht zersetzenden Metalle, auf welche unsere Methode anwendbar ist, abgeschlossen: Ich ging dann zur Untersuchung der Amalgame von Metallen, welche Säuren zersetzen, über. Es ist von vornherein klar, dass diese Messungen nicht die gleiche Sicherheit wie die vorausgegangenen beanspruchen können. Denn sobald in der Kapillare eine Wasserstoffblase auftritt, wird die weitere Messung unmöglich oder wenigstens sehr unzuverlässig, es muss daher in diesem Falle die Oberfläche des Amalgams durch Ausfliessenlassen einiger Tropfen erneuert werden. Ferner wird die Einwirkung der Säure auf das Amalgam eine Konzentrationsverminderung desselben und somit ein Sinken der Potentialdifferenz bewirken. Am Anfang der Messung beobachtete ich bei diesen Metallen häufig eine merkwürdige Unruhe, ein Auf- und Absteigen des Meniskus in der Kapillare. Es dauerte zuweilen über eine Stunde, bis der Amalgamfaden eine konstante Lage einnahm. Es dürfte das wohl auf die oberflächliche Konzentrationsverminderung des Amalgams infolge des Angriffs durch die Säure und die dadurch verursachte Änderung des Potentialunterschiedes zurückzuführen sein. Erst wenn sich zwischen dem von der Säure gelösten und dem aus dem Innern des Amalgams herausdiffundierenden Metall Gleichgewicht hergestellt hat, tritt Ruhe ein.

Kadmiumamalgam in *n*-Schwefelsäure.

Das Kadmiumamalgam stellte ich nicht elektrolytisch dar, sondern direkt durch Auflösen von Kadmium in Quecksilber. Das Kadmium war aus einer Lösung von reinem Kadmiumsulfat elektrolytisch niedergeschlagen. Es war nämlich hier notwendig ein sehr konzentriertes Amalgam zu verwenden, weil erst bei hoher Konzentration (etwa 1 %) das Kadmiumamalgam in seinem elektr. Verhalten dem Metall selbst ziemlich gleichkommt, während bei den übrigen Metallen ein Gehalt von nur etwa 0·01 % hinreicht. Das verwendete Amalgam war 1-prozentig, aber trotzdem erreichte seine Potentialdifferenz gegen Lösungen

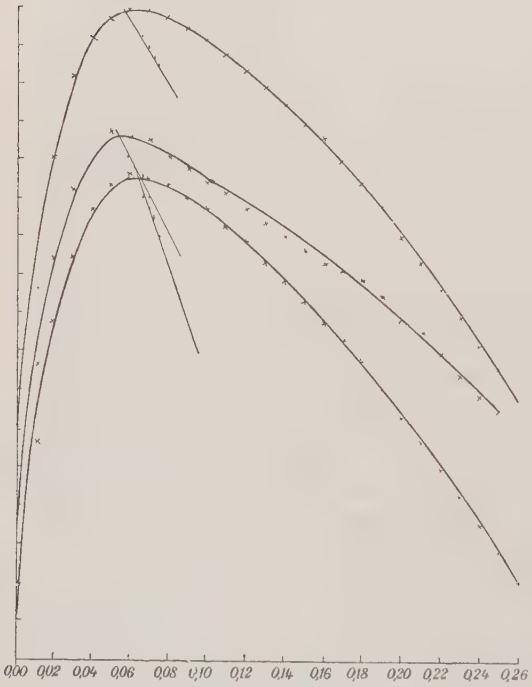

Fig. 6.

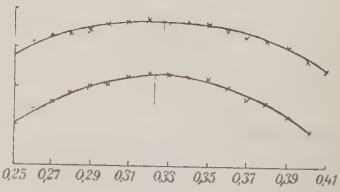

Fig. 7.

nicht ganz die des Metalles selbst. Die Schwefelsäure war normal und enthielt $^1/_{100}$ Mol. Kadmiumsulfat im Liter. Die oben beschriebenen Unregelmässigkeiten erschwerten die Messung, die sich jedoch bei einiger Geduld schliesslich ganz gut ausführen liess. Das Amalgam musste hier, um das Maximum zu erhalten, anodisch polarisiert, d. h. die Kapillare mit dem Kohlepol verbunden werden; demnach ist das Metall negativ gegen die Säure.

Die Messung lieferte folgende Zahlen (Kurve Fig. 8):

L. = 1·372 V.

Pot.	I	II	Pot.	I	II	Pot.	I	II
0·00	15·6	20·7	0·05	22·4	28·1	0·10	22·0	26·8
0·01	17·2	22·6	0·06	22·2	27·5	0·11	21·1	23·4
0·02	20·2	24·7	0·07	22·5	28·1	0·12	19·6	22·7
0·03	20·7	26·9	0·08	22·9	27·9	0·13	19·0	21·0
0·04	22·7	27·6	0·09	22·9	27·4			

Das Maximum liegt bei 0·058 Lecl. = 0·079 Volt, und zwar auf der anodischen Seite. Das Kadmium ist also negativ, und folglich müssen wir bei der Berechnung der elektr. Kraft einer Kette mit einem positiven Metall wie Quecksilber beide Werte addieren. Demnach berechnet sich die elektr. Kraft der Kette Kadmiumamalgam-Schwefelsäure-Quecksilber gleich 0·926 + 0·079 = 1·005 Volt, während die direkte Messung 1·090 Volt ergab.

Zinkamalgam in *n*-Schwefelsäure.

Das elektrolytisch dargestellte Amalgam war 0·06-prozentig. Die Schwefelsäure enthielt $^1/_{100}$ Mol. Zinksulfat im Liter.

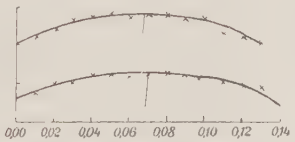

Fig. 8.

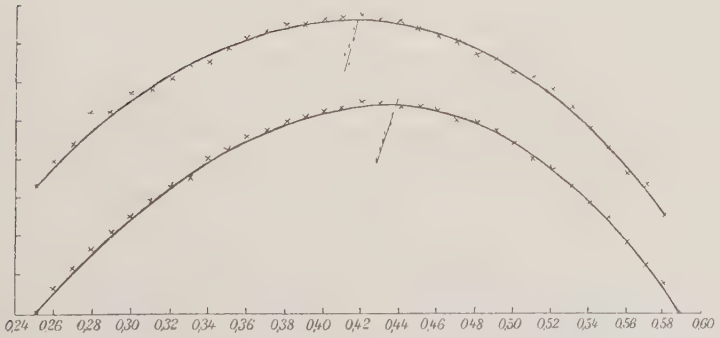

Fig. 9.

Paschen hatte versucht, den Potentialunterschied zwischen Zinkamalgam und Säuren mittels seiner verbesserten Tropfelektrode oder Strahlelektrode zu messen, und war dabei durch eine Reihe von Un-

regelmässigkeiten, denen er mit grosser Sorgfalt nachging, gestört worden. Auch bei meinen Messungen machten sich manche Störungen, namentlich das oben beschriebene Auf- und Abschwanken des Amalgamfadens in der Kapillare unangenehm bemerklich. Dass indes diese Störungen bei meinen Messungen in weit geringerem Grade auftraten als bei denjenigen Paschens, dass insbesondere die Abnahme der elektr. Kraft des Zinkamalgams, wie sie Paschen beobachtete, kaum merklich war, dürfte vermutlich darauf zurückzuführen sein, dass das von mir untersuchte Amalgam konzentrierter war. — Zink ist, wie bekannt, negativ gegen Säuren, es muss daher anodisch polarisiert werden.

Das Resultat der Messung war folgendes (Kurve Fig. 9):

L. = 1·374

Pot.	I	II	Pot.	I	II	Pot.	I	II
0·25	60·3	72·3	0·37	107·2	113·7	0·49	108·1	106·7
0·26	67·1	79·9	0·38	109·5	115·4	0·50	104·4	103·2
0·27	72·2	84·3	0·39	110·5	115·7	0·51	100·8	101·9
0·28	77·2	91·0	0·40	112·3	116·8	0·52	98·0	98·8
0·29	81·7	93·2	0·41	114·4	117·1	0·53	93·0	94·6
0·30	85·7	97·2	0·42	115·2	117·9	0·54	89·0	88·6
0·31	89·9	98·7	0·43	114·6	117·0	0·55	85·0	83·6
0·32	93·5	101·2	0·44	114·2	117·0	0·56	78·2	77·7
0·33	96·5	104·8	0·45	114·2	114·3	0·57	73·0	74·0
0·34	100·5	106·6	0·46	113·3	112·6	0·58	67·9	67·0
0·35	102·6	109·6	0·47	110·4	110·8	0·59	60·1	
0·36	105·2	112·2	0·48	110·2	107·3			

Wie man aus diesen Daten und noch deutlicher aus dem Verlauf der entsprechenden Kurven sieht, differieren beide Messungsreihen. Der Grund davon ist jedenfalls in den oberflächlichen Konzentrationsänderungen infolge des Angriffs durch die Säure zu suchen. Bei der einen Kurve liegt das Maximum bei 0·437 Lecl., bei der andern bei 0·417 Lecl., also im Mittel bei 0·427 Lecl. = 0·587 Volt. Die mit der Quecksilber-Schwefelsäure-Elektrode zusammengestellte Kette zeigte eine elektr. Kraft von 1·472 Volt; aus den einzelnen Potentialdifferenzen an den Elektroden berechnet sich 0·587 + 0·926 = 1·513 Volt.

Thalliumamalgam in *n*-Salzsäure.

Das Amalgam war durch Auflösen von elektrolytisch niedergeschlagenem Thallium in Quecksilber dargestellt. Es enthielt 1·5 % Tl. Der Gehalt muss so hoch sein, wenn das Amalgam in seinem elektromotorischen Verhalten dem Metall selbst einigermassen gleichkommen soll. Die Bewegung des Amalgamfadens und die unregelmässige Einstellung machten hier noch mehr Schwierigkeiten als bei den voraus-

gegangenen Metallen. — Die n-Salzsäure war mit Thallochlorid gesättigt.

Die Messung lieferte folgende Zahlen (Kurve Fig. 10):

L. = 1·354

Pot.	I	II	Pot.	I	II	Pot.	I	II
0·02	44·4	37·2	0·09	150·2	93·4	0·16	110·8	51·6
0·03	122·2	79·5	0·10	147·0	89·6	0·17	103·4	44·0
0·04	142·2	91·3	0·11	141·8	82·4	0·18	97·5	35·8
0·05	151·0	96·0	0·12	137·0	77·4	0·19	91·6	27·5
0·06	155·4	96·8	0·13	131·3	71·5	0·20	81·5	18·4
0·07	155·8	96·8	0·14	125·4	66·0	0·21	72·4	
0·08	154·3	96·0	0·15	117·4	59·0	0·22	61·7	

Fig. 10.

Das Maximum liegt bei 0·066 Lecl. = 0·089 Volt und zwar auf der kathodischen Seite. Die mit dem Amalgam und der Salzsäure-Kalomel-Quecksilberelektrode zusammengestellte Kette zeigte eine elektr. Kraft von 0·668 Volt, die dann bis zu 0·636 Volt abnahm, also im Mittel 0·652 Volt. Die Rechnung giebt 0·560 — 0·089 = 0·471 Volt. Wie man sieht, differieren beide Werte sehr beträchtlich, nämlich um 0·181 Volt. Doch glaube ich nicht, dass man berechtigt ist, daraus zu schliessen, es bestehe zwischen der mit Thallochlorid und der mit Merkurochlorid gesättigten Salzsäure oder dem Amalgam und dem Quecksilber eine Potentialdifferenz von dieser Grösse. Denn durch den Angriff der Säure wird bewirkt, dass die Konzentration des Amalgams an der Oberfläche fortwährend abnimmt. Nun ist gerade das Thallium dasjenige Metall, bei dessen Amalgam das elektromotorische Verhalten

am meisten mit der Konzentration variiert. Ich habe mich durch einige Versuche überzeugt, auch die oben erwähnte Abnahme der elektr. Kraft einer mit Thalliumamalgam zusammengestellten Kette beweist dies.

Weniger beträchtliche Abweichungen hatten sich beim Zinn und beim Kadmium ergeben; sie dürften von dem gleichen Gesichtspunkte aus zu erklären sein.

Bei allen andern Metallen sind die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten elektr. Kräften nur unbedeutend. Sie können von den zwischen den Lösungen bestehenden Potentialunterschieden oder von Versuchsfehlern herrühren. Wenn also die oben gegebene Erklärung der Abweichungen beim Thallium als richtig angesehen wird, so lässt sich aus meinen Messungen der Schluss ziehen, dass die zwischen zwei Metallen oder zwischen zwei Flüssigkeiten vorhandenen Potentialdifferenzen gegenüber denen zwischen je einem Metall und einer Flüssigkeit nicht in Betracht kommen, und dass die letzteren allein für die Grösse der elektromotorischen Kraft einer galvanischen Kette massgebend sind.

Quecksilber in Lösungen seiner komplexen Salze.

Im Anschluss an diese Versuche wurde noch Quecksilber in verschiedenen Lösungen, worin es komplexe Salze bildet, untersucht. Unter komplexen Salzen verstehen wir nach Ostwald diejenigen Doppelsalze, welche sich in Lösung nicht in ihre Komponenten spalten. Ein typisches Beispiel ist das Ferrocyankalium. Derartige Salze zerfallen durch die elektrolytische Dissociation in das eine Metall, gewöhnlich ein Leichtmetall, als Kation, während der Komplex des Schwermetalls mit dem Säurerest das Anion bildet. Letzterer Komplex dissociiert sich auch wieder elektrolytisch in Metall und Anionen, doch ist diese Dissociation immer sehr gering, so gering, dass wir in den meisten komplexen Salzen das Schwermetall mit den gewöhnlichen analytischen Reaktionen nicht nachzuweisen vermögen. So reagiert Ferrocyankalium nicht mit Schwefelammonium, weil die Konzentration der Eisenionen darin geringer ist, als bei einer gesättigten Lösung von Schwefeleisen[1]). Da nun die Potentialdifferenzen von Metallen gegen Lösungen ihrer Salze nach dem auf S. 5 abgeleiteten Satz lediglich von der Konzentration der Metallionen in der Lösung abhängen, müssen die Potentialunterschiede von Metallen gegen Lösungen ihrer komplexen Salze ganz andere sein, als

[1]) Näheres über diese Beziehungen findet sich in Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 882. 1893.

gegen Lösungen, die eine grössere Menge Ionen enthalten. Daher schien auch die direkte Messung dieser Potentialdifferenzen von Interesse zu sein. — Hierauf wurde die elektr. Kraft der Kette Quecksilber-Komplexe Lösung-*n*-Chlorkalium-Kalomel-Quecksilber gemessen. Ich verwendete hier statt der in den vorausgegangenen Versuchen benutzten *n*-Salzsäure *n*-Chlorkalium, welches sich elektromotorisch ganz gleich verhält, weil wegen der sehr geringen Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten des Chlors und des Kaliums die Potentialunterschiede zwischen den Lösungen dadurch vermindert werden.

Quecksilber in *n*-Rhodankalium.

Die Lösung enthielt 1 Mol. Rhodankalium und $^1/_{100}$ Mol. Merkurorhodanid im Liter.

Die Messung lieferte folgende Zahlen (Kurve Fig. 11):

L. = 1·359

Pot.	I	II	Pot.	I	II	Pot.	I	II
0·30	7·2	4·4	0·37	25·1	20·3	0·44	24·5	14·2
0·31	12·2	9·1	0·38	26·2	20·3	0·45	22·1	12·0
0·32	14·5	11·7	0·39	26·7	20·5	0·46	19·5	11·2
0·33	16·5	13·0	0·40	27·3	19·1	0·47	17·0	9·3
0·34	19·6	16·4	0·41	26·5	19·5	0·48	14·8	7·3
0·35	21·9	17·4	0·42	25·9	18·3	0·49	10·6	4·2
0·36	24·1	19·5	0·43	24·5	17·8	0·50	6·6	0·8

Die Polarisation war kathodisch. Das Maximum liegt bei 0·392 Lecl. = 0·534 Volt. Die elektr. Kraft der Kette mit der Kalomelelektrode wurde gefunden = 0·172 Volt, berechnet = 0·560 — 0·534 = 0·026 Volt.

Quecksilber in *n*-Jodkalium.

Quecksilberjodid löst sich bekanntlich im Jodkalium unter Bildung des komplexen Salzes HgJ_4K_2. Dieses Salz wird durch Quecksilber zum Teil reduziert, aber Lösungen von Jodkalium, die nur eine geringe Menge HgJ_2 enthalten, werden nicht verändert. Die angewandte Lösung war in Bezug auf Jodkalium normal, in Bezug auf Quecksilberjodid $^1/_{100}$-normal.

Ich erhielt bei kathodischer Polarisation folgende Werte (S. 26).

Das Maximum liegt bei 0·317 Lecl. = 0·437 Volt. Die Kette mit der Kalomelelektrode zeigte eine elektr. Kraft von 0·349 Volt, während sich aus den einzelnen Potentialdifferenzen an den Elektroden 0·560 — 0·437 = 0·123 Volt berechnet.

L. = 1.380

Pot.	I	II	Pot.	I	II	Pot.	I	II
0·20	16·6	11·0	0·29	71·7	65·2	0·38	61·7	54·5
0·21	26·6	21·2	0·30	75·0	66·0	0·39	59·0	50·7
0·22	35·9	30·5	0·31	76·8	66·3	0·40	56·3	47·8
0·23	44·0	38·0	0·32	77·5	67·2	0·41	51·3	41·1
0·24	51·1	44·4	0·33	76·7	66·2	0·42	45·0	34·8
0·25	56·9	50·0	0·34	76·4	64·0	0·43	37·8	29·7
0·26	62·6	55·0	0·35	72·0	62·7	0·44	31·7	25·0
0·27	66·5	57·8	0·36	69·0	60·7	0·45	24·5	17·0
0·28	69·0	63·4	0·37	65·3	56·0	0·46	15·7	10·5

Fig. 12 zeigt die entsprechende Kurve.

Quecksilber in *n*-Schwefelnatrium.

Die Lösung war dargestellt durch Sättigen von normaler Natronlauge mit Schwefelwasserstoff und Vermischen dieser Lösung mit dem gleichen Volum Natronlauge. In der Lösung war so viel Merkurisulfid aufgelöst, dass sie $^1/_{100}$ Mol. davon im Liter enthielt. Das Maximum wurde bei anodischer Polarisation erreicht, doch wurde, um die Kurve in grösserer Ausdehnung überblicken zu können, auch noch ein Teil des kathodischen Zweigs gemessen. Kathodische Polarisation bezeichne ich mit +, anodische mit —.

Die Messung lieferte folgendes Resultat (Kurve Fig. 13):

L. = 1·352

Pot.	I	II	Pot.	I	II	Pot.	I	II
+ 0·05	8·7	9·6	+0·01	42·7	44·8	—0·03	58·5	58(8
0·04	17·7	18·1	0·00	50·4	52·2	0·04	52·3	49·8
0·03	26·0	27·5	—0·01	56·3	57·7	0·05	38·0	34·8
0·02	35·0	36·3	0·02	59·2	60·2	0·06	3·0	3·0

Die Kurve zeigt eine sehr merkwürdige Gestalt. Sie verläuft viel steiler als alle anderen, ist ganz unsymmetrisch und fällt jenseits des Maximums sehr rapid nach abwärts.

Aus der Lage des Maximums ergiebt sich eine Potentialdifferenz von 0·022 Lecl. = 0·030 Volt, wobei das Quecksilber negativer ist als die Lösung. Die direkte Messung der mit der Kalomelelektrode zusammengestellten Kette ergab eine elektr. Kraft von 1·006 Volt, während sich aus den einzelnen Potentialunterschieden nur 0·560 + 0·030 = 0·590 V. berechnet.

Ich versuchte dann noch Quecksilber in Cyankalium- und Bromwasserstofflösung zu messen. Doch gelang es hier nicht das Maximum auch nur einigermassen genau zu bestimmen, weil die Oberflächenspannung in diesen beiden Fällen sich äusserst wenig mit der einge-

schalteten Potentialdifferenz ändert, die Kurven also eine sehr flache Gestalt zeigen. Ich verzichte deshalb auf die Mitteilung der erhaltenen Versuchsdaten.

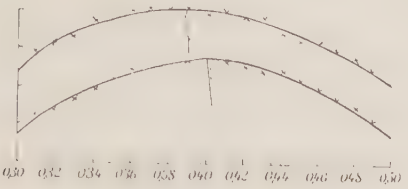

Fig. 11.

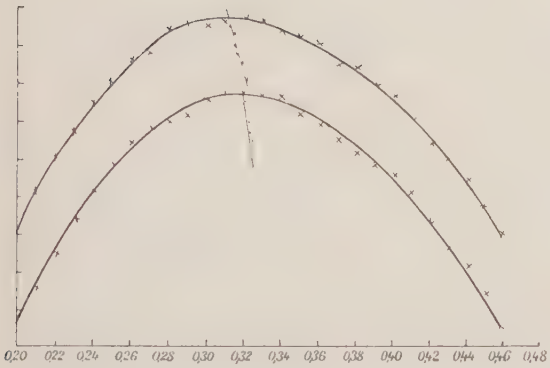

Fig. 12.

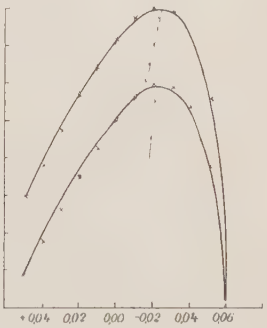

Fig. 13.

Bei den Lösungen der komplexen Salze zeigen sich interessante Abweichungen von der Theorie, indem die direkte Messung der elektr. Kraft der betreffenden Kette stets einen bedeutend höheren Wert ergiebt als die Berechnung aus den einzelnen, durch das Maximum der Oberflächenspannung bestimmten Potentialunterschieden. Die Abweichungen sind viel bedeutender als die bei den Amalgamen beobachteten. Dass beide eine gemeinsame Ursache haben, scheint deshalb wenig wahrscheinlich, auch glaube ich für die Abweichungen bei den Amalgamen in deren oberflächlichen Konzentrationsänderungen eine befriedigende Erklärung gefunden zu haben. Eine weitere Möglichkeit, die am nächsten liegt und die ich anfangs für wahrscheinlich zu halten geneigt war, wäre die Annahme, dass zwischen den Flüssigkeiten innerhalb der Kette, also Rhodankalium, Jodkalium und Schwefelkalium einerseits, Chlorkalium andererseits bedeutende Potentialdifferenzen bestehen, welche sich zu denen an den Elektroden addieren und so die unerwartet grossen Werte der gesamten elektr. Kraft verursachen. Indes hat diese Annahme bei näherer Betrachtung wenig Wahrschein-

liches für sich. Zwischen zwei Flüssigkeiten sind Potentialunterschiede von $^1/_{10}$ Volt oder mehr noch nie mit Sicherheit beobachtet worden, und wenn wir die Formeln von W. Nernst[1]) und M. Planck[2]) betrachten, aus welchen sich diese Grössen auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie berechnen lassen, so scheint es wenig wahrscheinlich, dass dieselben je so hohe Werte zu erreichen imstande sind.

Es bleibt also wohl nur noch die Erklärung übrig, dass in diesen Fällen das Maximum der Oberflächenspannung nicht dem Verschwinden der Doppelschicht entspricht. Ich suchte dies auf Grund folgender Überlegung zu prüfen: Wenn das Maximum der Oberflächenspannung mit dem Verschwinden der Potentialdifferenz zusammenfällt, so muss die absolute Grösse der Oberflächenspannung beim Maximum bei allen Elektrolyten die gleiche sein. Denn in diesem Punkt beobachten wir die Oberflächenspannung des Quecksilbers an sich, wenn es keinen sekundären elektrischen Einflüssen unterworfen ist. Es ist dies schon von Ostwald[3]) und Paschen[4]) hervorgehoben und durch das Experiment in vielen Fällen bestätigt gefunden worden. Gouy[5]) hat dann noch eine ausführlichere Untersuchung über diesen Gegenstand angestellt und gefunden, dass in der That bei Quecksilber in vielen Elektrolyten und bei einer Reihe von Amalgamen diese Forderung der Theorie erfüllt ist, dass aber bei den Rhodaniden, Sulfiden, Cyaniden etc. die Oberflächenspannung beim Maximum geringer ist. Um den Parallelismus dieser Abweichung mit den oben erwähnten Abweichungen nachzuweisen, stellte ich folgende Versuche an:

Ich verfertigte ein Kapillarelektrometer, an das ein geteiltes Rohr direkt angeschmolzen war. Eine seitlich angeblasene Röhre stand durch einen Gummischlauch mit dem beweglichen Quecksilbergefäss in Verbindung, das zu meinen früheren Versuchen gedient hatte. Der ganze Apparat war mit Quecksilber gefüllt. Ich konnte so an der Teilung des oberen Rohres die den Oberflächenspannungen proportionalen Drucke ablesen und hatte so ein Mass für die absolute Grösse derselben, während meine frühere Versuchsanordnung nur eine Bestimmung des Maximums ermöglichte. Dabei musste ich den Meniskus stets an der gleichen Stelle der Kapillare beobachten. Ich erreichte dies leicht, indem ich den Rand einer kleinen Blase, auf die sich sehr scharf einstellen liess,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 129. 1889.
[2]) Wied. Ann. **40**, 561. 1890.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 598. 1887.
[4]) Wied. Ann. **39**, 51. 1890.
[5]) Compt. rend. **114**, 211. 1892.

mit dem Nullpunkt der Teilung im Mikroskop zusammenfallen liess. Die Messungen sind natürlich weniger genau, als die nach der früheren Methode ausgeführten, doch ist die dabei erreichte Genauigkeit vollkommen genügend zur Orientierung über die Lage des Maximums. — Die Einschaltung der verschiedenen Potentialdifferenzen geschah genau auf dieselbe Weise wie bei den früheren Versuchen.

Zunächst nahm ich Messungen mit n-Schwefelsäure und n-Salzsäure vor, die beide mit den betreffenden Merkurosalzen gesättigt waren. Ich erhielt folgendes Resultat für Salzsäure:

L. = 1·359

Pot.		Pot.		Pot.		Pot.	
0·35	86·6	0·39	87·0	0·43	87·3	0·47	87·0
0·36	86·7	0·40	87·1	0·44	87·2	0·48	86·9
0·37	86·8	0·41	87·1	0·45	87·2	0·49	86·7
0·38	86·9	0·42	87·2	0·46	87·1		

und für n-Schwefelsäure:

L. = 1·359

Pot.		Pot.		Pot.		Pot.	
0·55	86·3	0·61	87·2	0·67	87·6	0·73	87·0
0·56	86·6	0·62	87·4	0·68	87·7	0·74	86·9
0·57	86·8	0·63	87·7	0·69	87·7	0·75	86·7
0·58	87·0	0·64	87·6	0·70	87·5	0·76	86·6
0·59	87·1	0·65	87·7	0·71	87·4	0·77	86·3
0·60	87·2	0·66	87·8	0·72	87·2		

Um die Wirkung der Oberflächenspannung zu kompensieren musste beim Maximum derselben in beiden Fällen der gleiche Druck angewendet werden (bei Salzsäure 87·3, bei Schwefelsäure 87·8). Von Ostwald[1]) und Gouy[2]) ist gezeigt worden, dass in einer Reihe von anderen Elektrolyten wie Phosphorsäure, Bromwasserstoff, Kalilauge etc. die Oberflächenspannung den gleichen Maximalwert erreicht wie in Salzsäure und Schwefelsäure. Es dürfte dadurch gerechtfertigt sein, diesen Wert als den normalen anzusehen.

Dagegen ergab sich für n-Rhodankalium:

L. = 1·354

Pot.		Pot.		Pot.		Pot.	
0·30	74·7	0·37	77·1	0·44	77·5	0·51	76·2
0·31	75·1	0·38	77·2	0·45	77·4	0·52	76·0
0·32	75·7	0·39	77·2	0·46	77·2	0·53	75·7
0·33	76·4	0·40	77·4	0·47	77·0	0·54	75·0
0·34	76·8	0·41	77·6	0·48	77·0	0·55	74·6
0·35	77·0	0·42	77·7	0·49	76·7		
0·36	77·1	0·43	77·4	0·50	76·4		

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 129. 1889. [2]) Wied. Ann. **40**, 561. 1890.

für n-Jodkalium:

L. = 1·354

Pot.		Pot.		Pot.		Pot.	
0·25	73·5	0·29	74·2	0·33	74·0	0·37	72·8
0·26	73·7	0·30	74·2	0·34	73·8	0·38	72·5
0·27	73·9	0·31	74·2	0·35	73·6	0·39	72·0
0·28	71·4	0·32	74·1	0·36	73·3		

und für n-Schwefelnatrium:

L. = 1·359

Pot.		Pot.		Pot.	
+ 0·05	68·3	+ 0·01	71·9	— 0·02	73·2
0·04	70·3	0·00	72·8	— 0·03	72·8
0·03	71·1	— 0·01	73·0	— 0·04	70·1
				— 0·05	63·0

Wie man sieht, sind in diesen drei Fällen die Maximalwerte des Druckes viel niedriger als bei Schwefel- und Salzsäure.

Um den Zusammenhang beider Erscheinungen besser hervortreten zu lassen, stelle ich in nachfolgender Tabelle die betreffenden Daten zusammen.

Unter I verzeichne ich die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten elektr. Kräften, wie sie sich bei den auf S. 25 bis 27 beschriebenen Messungen ergaben, unter II die Abweichungen des Maximalwerts der Oberflächenspannungen von den normalen Werten, ausgedrückt durch den kompensierenden Druck in mm Quecksilber. Als normal rechne ich den für Salzsäure erhaltenen Wert, da ja auch die Ketten alle mit Salzsäure oder Chlorkalium, das sich elektromotorisch der Salzsäure ganz gleich verhält, zusammengestellt wurden.

	I	II
Schwefelsäure	0·003	0·5
Rhodankalium	0·146	9·6
Jodkalium	0·226	13·1
Schwefelnatrium	0·416	14·1

Es ist unverkennbar, dass beide Erscheinungen parallel gehen. Für Schwefelsäure fallen beide Abweichungen in das Gebiet der Versuchsfehler, bei den andern Elektrolyten wächst mit der Abweichung I auch die Abweichung II. Bemerkenswert ist ferner, dass beide Abweichungen um so grösser werden, je geringer die Potentialdifferenz, je geringer also auch die Konzentration der Lösung an Quecksilberionen ist.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass in diesen Fällen das Maximum der Oberflächenspannung überhaupt nicht erreicht wird. Vielleicht ist dies dadurch begründet, dass wir es hier mit zweiwertigen Quecksilberionen zu thun haben, die unter Umständen eine Ladung abzugeben imstande sind. So wird z. B. HgJ_4K_2 in Berührung mit Hg leicht zu Merkurojodid reduziert. Es ist daher möglich, dass die beiden Äste unserer Kurven eigentlich zwei ganz verschiedenen Kurven angehören, von denen die eine dem einwertigen, die andere dem zweiwertigen Quecksilber entspricht. Es wäre dann der Punkt, der als Maximum erscheint, nichts anderes als der Schnittpunkt der beiden Kurven. Eine Unstetigkeit der Kurve beim Maximum konnte ich allerdings nicht beobachten.

Schluss.

Durch die direkte Messung der Potentialdifferenzen des Quecksilbers und der Amalgame des Bleis, Wismuts, Zinns, Kupfers, Kadmiums, Zinks und Thalliums glaube ich nachgewiesen zu haben, dass die elektr. Kraft einer galvanischen Kette sich im wesentlichen aus diesen Potentialdifferenzen zusammensetzt. Die Potentialunterschiede zwischen zwei Metallen oder zwei Flüssigkeiten können demnach nur entweder null sein, oder einen Wert von höchstens einigen Hundertstel Volt besitzen, sie kommen also für die Entstehung des Stroms in der galvanischen Kette nicht in Frage.

Abweichungen von diesem Verhalten wurden beobachtet:

1. Bei den Amalgamen des Zinns, Kadmiums und Thalliums. Die Abweichungen waren nicht bedeutend und liessen sich durch oberflächliche Konzentrationsänderung des Amalgams infolge des Angriffs durch die Säure befriedigend erklären; denn gerade bei diesen Metallen war eine verhältnismässig grosse Veränderlichkeit der Potentialdifferenz mit der Konzentration des Amalgams konstatiert.

2. Bei Quecksilber in Lösungen seiner komplexen Salze. Eine vollkommen befriedigende Erklärung dieser Abweichungen konnte nicht gefunden werden, doch wurde es wahrscheinlich gemacht, dass der Grund in dem Übergang der Quecksilberionen vom zweiwertigen in den einwertigen Zustand zu suchen sei. Es ergab sich ferner, dass parallel mit diesem abnormen Verhalten eine zweite Abnormität geht, dass nämlich in diesen Fällen der absolute Wert der Oberflächenspannung beim Maximum bedeutend kleiner ist als in den übrigen. Daraus er-

giebt sich, dass der Eintritt des Maximums nur dann zur Bestimmung der Potentialdifferenz zu verwerten ist, wenn die Oberflächenspannung in diesem Punkt den als „normal“ bezeichneten Wert erreicht, wie bei Salzsäure und den meisten anderen Elektrolyten.

Die vorliegende Arbeit verdankt ihre Entstehung der Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor W. Ostwald; es sei mir hier gestattet, demselben wie auch Herrn Dr. Le Blanc in Leipzig für die vielfache Unterstützung und wissenschaftliche Anregung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.